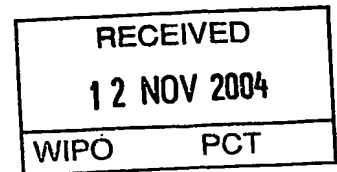


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EPO4/12108

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 51 262.4

**Anmeldetag:** 31. Oktober 2003

**Anmelder/Inhaber:** Basell Polyolefine GmbH,  
50389 Wesseling/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von  
Ethylenhomo- oder Copolymeren

**IPC:** C 08 F 2/06

**Bemerkung:** Die vollständige Seite 1 der Beschreibung ist am  
04. November 2003 eingegangen.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Mai 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

**Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Ethylenhomo- oder Copolymeren**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Ethylenhomo- oder Copolymeren in Gegenwart von radikalischen Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Molgewichtsreglern bei Drücken im Bereich von 100 bis 4000 bar und Temperaturen von 120°C bis 350 °C, wobei das Polymer in einer Hochdruckstufe bei einem Druck von 100 bis 500 bar und mindestens einer Niederdruckstufe bei einem Druck von 1 bis 100 bar von nicht polymerisierten
- 10 Ethylen getrennt wird und wobei das in der Hochdruckstufe abgetrennte Ethylen in einem Hochdruckkreislauf und das in der Niederdruckstufe abgetrennte Ethylen in einem Niederdruckkreislauf von verbliebenen monomeren, oligomen und/oder polymeren Bestandteilen getrennt und zum Eingang des Rohrreaktor zurückgeführt wird.
- 15 Hochdruckpolymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyethylen und Ethylencopolymeren sind seit langem bekannt (Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19/1980/S.169-178). Besonders verbreitet sind solche Verfahren, die in Hochdruckrohr-Reaktoren durchgeführt werden. Solche Verfahren werden beispielsweise in EP-A-449092, EP-A-394794, EP-B-567818 und DE-A-4102808 beschrieben. Der Polymerisationsprozess wird hierbei durch
- 20 einen Initiatoren, beispielsweise Peroxide oder Sauerstoff, gestartet. Die Initiatoren werden hierbei üblicherweise in einem inerten Lösungsmittel wie Isododecan gelöst (Siehe beispielsweise die GB 1558883).

- 25 Auch die Verwendung von leichtersiedenden paraffinischen Lösungsmitteln zur Lösung der Initiatoren ist bekannt. So ist beispielsweise in der US 3275615 die Verwendung von Hexan, Cyclohexan, Heptan, Methylcyclohexan, Isooctan oder anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel beschrieben. Aus der FR 2362869 ist der Einsatz von Isodecan bekannt.

- 30 Nachteilig an allen bisherigen Verfahren ist allerdings, dass das Lösungsmittel im Niederdruckkreislauf zusammen mit anderen monomeren, oligomeren oder polymeren Bestandteilen anfällt und daher entsorgt werden muss, vielfach den Explosionsschutzaufgaben nicht genügt oder als Lösungsmittelrestgehalt das Polyethylenprodukt übermäßig beeinträchtigt bzw. eine Rückwärtsentgasung bei der abschließenden Extrusion erforderlich ist.

- 35 Der vorliegenden Erfindung lag dementsprechend die Aufgabe zugrunde, die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dass es bei der Hochdruckpolymerisation von Ethylen auf einfache Art ermöglicht, das Lösungsmittel für die Initiatoren weitgehend zurückzugewinnen.

fw

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Polymerisationsinitiatoren in einem isoparaffinischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von maximal 160 °C gelöst eingesetzt wird und das Lösungsmittel im Niederdruckkreislauf von den übrigen monomeren, oligomen und/oder polymeren Bestandteilen getrennt und erneut zur Lösung von Initiator  
5 eingesetzt wird.

Wesentlich für den Erfolg der vorliegenden Erfindung ist zum einen der Einsatz eines isoparaffinischen Lösungsmittels mit einem Siedepunkt von maximal 160 °C, bevorzugt maximal 150 °C, besonders bevorzugt maximal 135 °C, da durch den geringen Siedepunkt die  
10 erfindungsgemäße Rückgewinnung des Lösungsmittels erleichtert wird und trotzdem hohe Selbstentzündungstemperaturen gewährleistet sind. Unter isoparaffinischem Lösungsmittel werden erfindungsgemäß alle Alkane verstanden, die mindestens eine Verzweigung aufweisen. Auch Mischungen von isoparaffinischen Lösungsmitteln bzw. Fraktionen derselben sind dabei einsetzbar, solange das obere Ende des Siedebereiches unter 160 °C liegt. Weiterhin ist es  
15 bevorzugt, dass das isoparaffinische Lösungsmittel Isoparaffine mit maximal 10 Kohlenstoffatome, bevorzugt 5 bis 9, besonders bevorzugt 6 bis 8 Kohlenstoffatome enthält.

Bevorzugte isoparaffinische Lösungsmittel sind 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, 2,2-Dimethylbutan, 2,3-Dimethylbutan, 2-Methylhexan, 3-Methylhexan, 2,2-Dimethylpentan, 2,3-Dimethylpentan, 2,4-Dimethylpentan, 3,3-Dimethylpentan, 2-Methyl-heptan, 2,2 Dimethylhexan, 2,4 Dimethylhexan, 2,5 Dimethylhexan, 3,4 Dimethylhexan, 2,2,4 Trimethylpentan (Isooctan), 2-Methyloctan oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt wird als Lösungsmittel eine Mischung aus Isoparaffinen mit einem Siedebereich von 100 bis 150 °C, insbesondere von 110 bis 140 °C eingesetzt.  
25

Durch die Rückgewinnung des Hauptteils des Lösungsmittels kann dabei auch auf teurere Lösungsmittel zurückgegriffen werden, die ansonsten für den wirtschaftlichen Betrieb nicht in Frage kämen.

Die Initiatoren können dabei in jeder Zone des Rohrreaktors einzeln oder als Gemisch in Konzentrationen von 0,1 bis 50 mol/t erzeugtes Polyethylen, insbesondere 0,2 bis 20 mol/t angewandt werden. Die Lösungen enthalten die Initiatormischungen in Anteilen von 2 bis 65 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist es weiterhin, Mischungen von Initiatoren, die sich in Ihrer  
35 Zerfallstemperatur unterscheiden, zu verwenden.

Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist zum anderen, dass das Lösungsmittel im Niederdruckkreislauf von den übrigen monomeren, oligomeren und/oder polymeren Bestandteilen

getrennt wird, so dass es für eine Wiederverwendung als Lösungsmittel für Initiatoren geeignet ist.

Die Abtrennung erfolgt bevorzugt so, dass das Lösungsmittel im Niederdruckkreislauf durch  
5   mindestens einen ersten und einen letzten Gas-Flüssigkeits-Abscheider, die seriell angeordnet  
sind, abgetrennt wird, wobei von Abscheider zu Abscheider die Temperatur abgesenkt die  
übrigen monomeren, oligomeren oder polymeren Bestandteile in dem mindestens einen ersten  
Abscheider und das Lösungsmittel im wesentlichen im letzten Abscheider als Flüssigkeit  
abgeschieden wird. Das Lösungsmittel wird dann, ggf. mit frischem Lösungsmittel versetzt, erneut  
10   zur Lösung von Initiator eingesetzt.

Dadurch dass das isoparaffinische Lösungsmittel im wesentlichen im letzten Abscheider vom  
Ethylen und ggf. Comonomeren getrennt wird, nachdem die anderen höhersiedenden  
Bestandteile in dem mindestens einen vorgeschalteten Abscheider, bevorzugt mindestens zwei  
15   Abscheidern, abgetrennt wurden, fällt das Lösungsmittel nicht zu stark verunreinigt mit den  
anderen Bestandteilen an. Eine größere Menge an oligomeren oder polymeren Bestandteilen  
kann dazu führen, dass das Lösungsmittel aufgrund zu großer Viskosität nicht mehr gefördert  
werden kann, während die Verunreinigung mit Molmassenreglern oder anderen Zusätzen die  
Produkteigenschaften des Produktes bei der Wiederverwendung negativ beeinflusst werden. Das  
20   Lösungsmittel wird dann von dem letzten Abscheider direkt oder nach einfacher Aufreinigung  
wieder zum Lösen weiterer Initiatoren verwendet. Hierbei ist es erfindungsgemäß nicht nötig und  
daher bevorzugt, das abgetrennte Lösungsmittel ohne weitere Reinigung zur Lösung von Initiator  
einzusetzen.

Neben den verfahrenstechnischen Vorteilen der vorliegenden Erfindung ergeben sich auch  
produktbezogene Verbesserungen. So hat der Einsatz des erfindungsgemäßen Lösungsmittels  
einen geringeren Restgehalt an Lösungsmittel, der im Polyethylenprodukt verbleibt, zur Folge,  
bzw. es kann bei gleichem Lösungsmittelrestgehalt auf die übliche Rückwärtsentgasung bei der  
Extrusion verzichtet werden. Weiterhin lassen sich durch den Einsatz der erfindungsgemäßen  
30   isoparaffinischen Lösungsmittel zum Teil die üblicherweise eingesetzten Molmassenregler, die  
häufig auch als Modifier bezeichnet werden, durch das isoparaffinische Lösungsmittel ersetzen.  
Dies hat insbesondere beim Einsatz von polaren Substanzen (Aldehyde, Ketone, Alkohole) den  
Vorteil, dass die organoleptischen Eigenschaften des Polymerproduktes erheblich verbessert  
werden.

35   Aus sicherheitstechnischen Gründen ist es bevorzugt, ein isoparaffinischen Lösungsmittel mit  
einer Selbstentzündungstemperatur nach DIN 51794 von über 250 °C, einzusetzen. Besonders  
bevorzugt ist die Verwendung eines isoparaffinischen Lösungsmittels mit einer  
Selbstentzündungstemperatur von über 300 °C, insbesondere 320 °C. Weiterhin besonders

bevorzugt sind isoparaffinische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von minimal 60 °C bis maximal 150°C, insbesondere von minimal 80 °C bis maximal 135°C.

- 5 Besonders vorteilhaft ist es, wenn der Druck vor dem letzten Abscheider so weit angehoben wird, dass das Lösungsmittel kondensiert, während das Ethylen im gasförmigen Zustand verbleibt..

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich sowohl für die Homopolymerisation als auch für die Copolymerisation von Ethylen mit einem oder mehreren anderen Monomeren verwenden, unter der Voraussetzung, dass diese Monomeren unter Hochdruck mit Ethylen radikalisch copolymerisierbar sind. Beispiele geeigneter copolymerisierbarer Monomere sind  $\alpha,\beta$ -ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, insbesondere Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure, Derivate der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, wie z.B. ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>15</sub>-Carbonsäureester, insbesondere Ester von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen, oder -anhydride, insbesondere Methacrylsäuremethylester, 15 Methacrylsäureethylester, Methacrylsäure-n-butylester oder Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-2-ethylhexylester, Acrylsäure-tert.-butylester, Methacrylsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid und  $\alpha$ -Olefine, wie Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder 1-Decen. Außerdem können Vinylcarboxylate, besonders bevorzugt Vinylacetat, als Comonomere 20 verwendet werden. Besonders vorteilhaft werden als Comonomer Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure oder Methacrylsäure eingesetzt. Der Anteil an Comonomer bzw. Comonomeren im Reaktionsgemisch beträgt 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Menge an Ethylen. Bei der Copolymerisation werden bevorzugt die weiteren Monomere an mehreren verschiedenen Stellen des Reaktors eingespeist.

- 25 Die Initiierung der Polymerisationsreaktion mit organischen Peroxiden oder Azoverbindungen stellt eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Beispiele geeigneter organischer Peroxide, sind Peroxyester, Peroxyketale, Peroxyketone, und Peroxycarbonate, wie z.B. Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, Dicyclohexyl-peroxydicarbonat, 30 Diacetyl-peroxydicarbonat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, Di-tert.-butylperoxid, Di-tert.-amylperoxid, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxyhexan, tert.-Butylcumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hex-3-in, 1,3-Diisopropylmonohydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid, Didecanoylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, 35 tert.-Butylperoxydiethylacetat, tert.-Butylperoxydiethylisobutytrat, 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan, tert.-Butylperoxyacetat, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Amylperoxyneodecanoat, tert.-Amyl-peroxypivalat, tert.-Butylperoxyneodecanoat, tert.-Butyl-permaleinat, tert.-Butyl-peroxypivalat, tert.-Butylperoxyisononanoat, Diisopropylbenzolhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butyl-

peroxybenzoat, Methyl-isobutylketonhydroperoxid, 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-triperoxocyclononan oder 2,2-Di-(tert.-butylperoxy)-butan. Auch Azoalkane (Diazene), Azodicarbonsäureester, Azodicarbonsäuredinitrile, wie z.B. Azobis-isobutyronitril sowie radikalisch zerfallende Kohlenwasserstoffe, welche auch als C-C-Starter bezeichnet werden, wie z.B. 1,2-Diphenyl-1,2-dimethyl-ethan- und 1,1,2,2-Tetramethyl-ethan-Derivate, sind geeignet. Dabei können sowohl einzelne Initiatoren als auch bevorzugt Gemische verschiedener Initiatoren zum Einsatz kommen. Initiatoren, insbesondere Peroxide sind in großer Auswahl kommerziell erhältlich, beispielsweise die unter den Marken Trigonox® oder Perkadox® angebotenen Produkte der Akzo Nobel.

10

Bevorzugt wird die Polymerisation in einem Rohrreaktor mit mehreren Reaktionszonen, weiterhin bevorzugt 2-6, besonders bevorzugt 3 bis 5 Reaktionszonen, ausgeführt. Die Polymerisation wird in jeder Polymerisationszone durch Zugabe der radikalisch zerfallenden Initiatoren gestartet. Der Rohrreaktor weist hierbei bevorzugt ein Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von  $> 1000$  auf.

15

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Molmasse der darzustellenden Polymerisate wie üblich durch Zugabe von Molekulargewichtsreglern kontrolliert werden. Beispiele geeigneter Regler sind Wasserstoff, aliphatische und olefinische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Propan, Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Propen, 1-Penten, 1-Hexen oder 1-Okten, Ketone, wie z.B. Aceton, Methylethylketon (2-Butanon), Methylisobutylketon, Methylisoamylketon, Diethylketon oder Diamylketon, Aldehyde, wie z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd oder Propionaldehyd und gesättigte aliphatische Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol oder Butanol. Besonders bevorzugt werden gesättigte aliphatische Aldehyde, insbesondere Propionaldehyd, Alkane wie Propan oder  $\alpha$ -Olefine, wie Propen oder 1-Hexen eingesetzt. Der Molmassenregler wird vorzugsweise dem Reaktionsgemisch vor dem Rohrreaktor zudosiert. Er kann auch zusammen mit dem Polymerisationsinitiator an einer oder mehreren Stellen entlang des Rohrreaktors zudosiert werden. Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass die isoparaffinischen Lösungsmittel auch den Molmassenregler zum Teil ersetzen können.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise bei Drücken von 1000 bis 4000 bar durchgeführt, wobei Drücke von 1800 bis 3500 bar bevorzugt und Drücke von 2000 bis 3300 bar besonders bevorzugt sind. Die Temperaturen liegen in der Regel in einem Bereich von 100 bis 350°C, bevorzugt von 140 bis 340°C und ganz besonders bevorzugt von 150°C bis 330°C, wobei bei der Copolymerisation von Ethylen mit empfindlichen oder stark regelnden Comonomeren, insbesondere von radikalisch polymerisierbaren Carbonsäureestern, z.B. Vinylestern, vorzugsweise bei Temperaturen unter 230°C polymerisiert wird. Allgemein ist ein Verfahren bevorzugt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Polymerisationstemperatur nicht höher als 330 °C ist.

35

40

Das strömende Reaktionsgemisch enthält in der Regel Polyethylen in einer Menge im Bereich von 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der dem Reaktor zugeführten Monomere, üblicherweise bis 40 Gew.-%.

- 5 Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Vorrichtung zur Hochdruckpolymerisation von Ethylen und ggf. Copolymeren, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet und bevorzugt ist, mit
- 10 a) einem Hochdruckrohrreaktor, der mindestens eine Einspeisestelle für das Monomer und mindestens einer Einspeisestelle für eine Lösung von Polymerisationsinitiatoren aufweist,
- b) mindestens einem Mischbehälter zur Lösung der Polymerisationsinitiatoren in einem isoparaffinischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von maximal 160 °C, der mit der mindestens einer Einspeisestelle verbunden ist,
- 15 c) einer Hochdruckstufe und mindestens einer Niederdruckstufe zur Abtrennung von nicht polymerisierten Reaktionsbestandteilen vom Polymerprodukt,
- d) einem Hochdruckkreislauf zur Rückführung des in der Hochdruckstufe abgetrennten Monomers zum Eingang des Rohrreaktors ,
- 20 e) einem Niederdruckkreislauf zur Rückführung des in der Niederdruckstufe abgetrennten Monomers, der mindestens einen ersten Abscheider zur Abscheidung der übrigen Reaktionsbestandteile vom Monomer und Lösungsmittel und einen letzten Abscheider zur
- 25 Abscheidung des Lösungsmittels vom Monomer aufweist, wobei zwischen den Abscheidern Wärmetauscher vorgesehen sind, und
- f) einer Rückführleitung zur Rückführung des Lösungsmittels aus dem letzten Abscheider zu dem mindestens einen Mischbehälter.

30

Hierbei ist es bevorzugt, zwischen Rückführleitung und Mischbehälter einen Sammelbehälter vorzusehen, in dem das rückgewonnene Lösungsmittel zwischengespeichert wird.

- 35 Im folgenden wird die Erfindung anhand der Figur näher erläutert, ohne sie auf die beschriebenen Ausführungsformen zu beschränken.

Die Figur zeigt schematisch den Aufbau einer kontinuierlichen Polymerisationsanlage zur Herstellung von Ethylenhomo- oder Copolymeren. Das üblicherweise unter einem Druck von 17 bar stehende Ethylen wird zunächst mit Hilfe eines Vorverdichters 3a auf einen Druck von ca. 300

40

bar und mit einem Nachverdichter 3b auf den Reaktionsdruck von ca. 3000 bar verdichtet. Nach dem Versetzen mit einem geeigneten Molmassenregler, in diesem Fall Propionaldehyd, und Vorwärmen auf die Reaktionsstarttemperatur von ca. 150 bis 175 °C, wird die Reaktionsmischung den Initiatoreinspeisestellen 12a, 12b, 12c des Rohrreaktors 1 zugeführt.

5

Der Rohrreaktor 1 besteht im Prinzip aus einem langen Rohr mit einer Länge von 600 m und einem Durchmesser von 15 mm, das im vorliegenden Fall in drei Reaktionszonen eingeteilt ist. Die freiwerdende Reaktionswärme wird der Reaktionsmischung über einen Kühlmittelkreislauf (nicht abgebildet) entzogen. Zu Beginn jeder Reaktionszone wird eine individuelle Mischung aus verschiedenen organischen Peroxiden, die in einer Fraktion aus Isoparaffinen mit einem Siedebereich von 116 bis 134 °C und einer Selbstentzündungstemperatur über 300 °C gelöst sind, in den Reaktor eingespeist. Jede Mischung wird dabei so zusammengestellt, dass sich im Reaktor ein optimales Temperaturprofil ausbildet, wobei die maximal zulässige Temperatur der Reaktionszone nicht überschritten werden darf.

15

An der ersten Initiatoreinspeisestelle 12a des Rohrreaktors 1 werden tieftemperaturzerfallende Peroxide eingesetzt wie z.B. tert.-Butyl-peroxyperpivalat (TBPP), tert.-Amyl-peroxyperpivalat (TAPP), tert-Butyl peroxyneodecanoat (TBPND) oder tert-Amyl peroxyneodecanoat (TAPND), aus einem oder mehreren mitteltemperaturzerfallenden Peroxiden wie tert.-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat (TBPEH), tert-Butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoat (TBPIN), 2,2-Di(tert-butylperoxy)butan (BU-50), 1,1-Di(tert-butylperoxy)cyclohexan (CH-50) und aus einem oder mehreren hochtemperatur-zerfallenden Peroxiden wie Ditert.-Butyl-peroxid (DTBP), tert-butyl-hydroperoxid (TBHP), 3,6,9-Triethyl-, 3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan (TETMTPN).

20

An der zweiten Initiatoreinspeisestelle 12b, an welcher die Reaktionstemperatur nach dem ersten Temperaturmaximum wieder auf 250 °C abgesunken ist, wird ein Gemisch aus einem oder mehreren mitteltemperaturzerfallenden Peroxiden wie tert.-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat (TBPEH), tert-Butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoat (TBPIN), 2,2-Di(tert-butylperoxy)butan (BU-50), 1,1-Di(tert-butylperoxy)cyclohexan (CH-50) und aus einem oder mehreren hochtemperatur-zerfallenden Peroxiden wie Ditert.-Butyl-peroxid (DTBP), tert-butyl-hydroperoxid (TBHP), 3,6,9-Triethyl-, 3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan (TETMTPN) zugegeben.

30

An der dritten Initiatoreinspeisestelle 12c, an welcher die Reaktionstemperatur nach dem zweiten Temperaturmaximum wieder unter 250 °C abgesunken war, wird ein Gemisch aus einem oder mehreren mitteltemperaturzerfallenden Peroxiden wie tert.-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat (TBPEH), tert-Butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoat (TBPIN), 2,2-Di(tert-butylperoxy)butan (BU-50), 1,1-Di(tert-butylperoxy)cyclohexan (CH-50) und aus einem oder mehreren hochtemperatur-zerfallenden Peroxiden wie Ditert.-Butyl-peroxid (DTBP), tert-butyl-hydroperoxid (TBHP), 3,6,9-Triethyl-, 3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan (TETMTPN) zugegeben.

35

40



- Nach Verlassen des Rohrreaktors 1 wird das resultierende Polymerisat in üblicher Weise mittels eines Hochdruckabscheiders 4a und Niederdruckabscheiders 4b von nicht umgesetztem Ethylen und anderen niedermolekularen Verbindungen (Monomere, Oligomere, Polymere, Zusatzstoffe, Lösungsmittel etc.) abgetrennt und über einen Extruder 11 und Granulator ausgetragen und
- 5 konfektioniert. Bei der Extrusion ist üblicherweise zur weiteren Reduktion des Lösungsmittelrestgehaltes eine Rückwärtsentgasung vorgesehen, wobei beim Einsatz eines isoparaffinischen Lösungsmittels mit einem Siedepunkt von maximal 160 °C auf diese verzichtet werden kann, da der Lösungsmittelgehalt auch ohne weitere Entgasung ausreichend niedrig ist.
- 10 Das im Hochdruckabscheider 4a abgetrennte Ethylen wird im Hochdruckkreislauf 9 bei 300 bar in mindestens einer, bevorzugt mehreren Reinigungsstufen von den übrigen Bestandteilen befreit und zwischen Vorverdichter 3a und Nachverdichter 3b der Eingangsseite des Rohrreaktors 1 wieder zugeführt.
- 15 Das im Niederdruckabscheider 4b abgetrennte Ethylen, das u.a. auch den Großteil der niedermolekularen Produkte der Polymerisation (Oligomere) und das Lösungsmittel enthält, wird bei einem Druck von etwa 1,1 bis 4 bar in mehreren Abscheidern 5a, 5b, 5c, 5d aufbereitet, wobei zwischen den Abscheidern jeweils Wärmetauscher und zwischen Abscheider 5c und Abscheider 5d ein Kompressor 3c angeordnet ist. Die Wärmetauscher 8c, 8d, 8e dienen dazu, das
- 20 Reaktionsgemisch von Abscheider zu Abscheider herunterzukühlen, um eine Auftrennung der Bestandteile nach Siedepunkt zu erreichen. In den ersten Abscheidern 5a bis 5c wird das Ethylen mitsamt dem Großteil des Lösungsmittels von den übrigen Bestandteilen getrennt, wobei im ersten Abscheider 5a im wesentlichen Oligomere bzw. Polymere anfallen, während in den Abscheidern 5b und 5c die weiteren Bestandteile abgetrennt werden. Durch den Kompressor 3c
- 25 wird schließlich die Ethylen/Lösungsmittel-Mischung so weit komprimiert, dass bei etwa 40 °C und 5 bar das Lösungsmittel in Abscheider 5d vom Ethylen entfernt wird. Das Ethylen wird nach einer weiteren Kompressionsstufe 3d der Saugseite des Vorverdichters 3a zugeführt.
- 30 Das im Abscheider 5d zurückgewonnene Lösungsmittel besitzt eine ausreichende Reinheit, dass es zusammen mit frischem Lösungsmittel zur Lösung von weiterem Initiator dienen kann. Es wird über eine Rückführleitung 14 zu einem Vorratsbehälter geleitet und von dort aus zusammen mit frischem Lösungsmittel den Mischbehältern 13a, 13b, 13c zugeführt und erneut zur Lösung der entsprechenden Initiatormischung verwendet.

## 35 Beispiele

### Beispiele 1

- Unter Einsatz der in bezug auf die Figur beschriebenen Polymerisationsanlage wurden Ethylenpolymerisate mit unterschiedlicher Dichte und MFR mit Propionaldehyd (PA) als Molmassenregler hergestellt. Als Lösungsmittel für die Peroxidinitiatormischungen wurde eine Fraktion aus Isoparaffinen mit einem Siedebereich von 116 bis 134 °C (IP) verwendet. Das zurückgewonnene Lösungsmittel wurde in einer 1:1 Mischung mit frischem Lösungsmittel für die Lösung der Peroxidinitiatormischungen eingesetzt. Das Lösungsmittel enthielt als Verunreinigung geringe Mengen an niedermolekularen Polymerisationsprodukten, die aber die Wiederverwertung nicht beeinträchtigten.

#### 10 Vergleichsbeispiel A

Das Vergleichsbeispiel A wurde unter den gleichen Bedingungen wie das Beispiele 1 durchgeführt. Es wurde Isododecan (IDD) anstatt der niedrigsiedenden Isoparaffinmischung als Lösungsmittel für die Peroxide eingesetzt.

15

Die Schmelze-Masse-Fließrate (Melt Flow Rate, MFR) der resultierenden Polymerisate wurde bei einer Temperatur von 190 °C und einer Auflagemasse von 2,16 kg nach ISO 1133 gemessen. Die Dichte wurde nach ISO 1183 bestimmt.

- 20 Für Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel A ergibt sich die Verteilung des Lösungsmittels auf die Abscheider 5b, 5c und 5d aus Tabelle 2. Während bei Beispiel 1 das Isooctan fast ausschließlich in Abscheider 5d anfällt, ist das Isododecan über die drei Abscheider 5b, 5c und 5d verteilt und ist zudem mit dem Molmassenregler und Wachsen vermischt. Der Anteil an Molmassenreglern ist so hoch, dass das Lösungsmittel ohne vorherige Reinigung nicht für die Lösung von Initiator
- 25 geeignet ist. Ferner setzen die im Lösungsmittel enthaltenen Wachse beim komprimieren die Fließfähigkeit stark herab.

Tabelle 1

Beispiel	Polymerdichte g/cm³	MFR g/10min	Umsatz %	Eingesetztes Lösemittel			Molmassenregler	
				Art	Menge frisch kg/tPE	Menge Recyclat kg/tPE	Art	Menge kg/tPE
1	0,9240	0,8	25,9	IP	8,2	8,2	PA	0,8
A	Polymerisation nicht möglich*			IDD	7,5	7,5	PA	

35 \* Initiatorlösung war nicht verpumpbar

Tabelle 2: Verteilung des Lösungsmittels auf die Abscheider

		Vergl. Beispiel A	Beispiel 1
Abscheider 5b	Abgetrennte Menge, l/24h	101,6	1,3
	Lösemittel Gew.-%	97,5	67,0
	Modifier Gew.-%	2,5	33,0
Abscheider 5c	Abgetrennte Menge, l/24h	133,4	4,1
	Lösemittel Gew.-%	98,8	87,0
	Modifier Gew.-%	1,2	13,0
Abscheider 5d	Abgetrennte Menge, l/24h	65,0	292,4
	Lösemittel Gew.-%	99,3	97,3
	Modifier Gew.-%	0,7	2,7

15

20

25

30

35

40

**Bezugszeichenliste**

	1	Rohrreaktor
	2	Vorwärmer
5	3a	Vorverdichter
	3b	Nachverdichter
	3c,3d	Kompressoren
	4a	Hochdruckabscheider
	4b	Niederdruckabscheider
10	5a-5d	Abscheider
	6	Druckhalteventil (Reizventil)
	7	Produktventil
	8a-8f	Wärmetauscher
	9	Hochdruckkreislauf
15	10	Niederdruckkreislauf
	11	Extruder
	12a-12c	Einspeisestellen
	13a-13c	Mischbehälter
	14	Rückführleitung
20	15	Vorratsbehälter

25

30

35

40

## Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Ethylenhomo- oder Copolymeren in Gegenwart von radikalischen Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Molmassenreglern bei Drücken im Bereich von 100 bis 4000 bar und Temperaturen von 120°C bis 350 °C, wobei das Polymer in einer Hochdruckstufe (4a) bei einem Druck von 100 bis 500 bar und mindestens einer Niederdruckstufe (4b) bei einem Druck von 1 bis 100 bar vom nicht polymerisierten Ethylen und ggf. Comonomeren getrennt wird und wobei das in der Hochdruckstufe (4a) abgetrennte Ethylen in einem Hochdruckkreislauf (9) und das in der Niederdruckstufe (4b) abgetrennte Ethylen in einem Niederdruckkreislauf (10) von verbliebenen monomeren, oligomen und/oder polymeren Bestandteilen getrennt und zum Eingang des Rohrreaktor zurückgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsinitiator in einem isoparaffinischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von maximal 160 °C gelöst eingesetzt wird und das Lösungsmittel im Niederdruckkreislauf (10) von den übrigen monomeren, oligomen und/oder polymeren Bestandteilen getrennt und erneut zur Lösung von Initiator eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung des Lösungsmittels im Niederdruckkreislauf (10) durch mindestes einen ersten und einen letzten seriell angeordnete Gas-Flüssigkeits-Abscheider (5a, 5b, 5c, 5d) erfolgt, wobei von Abscheider zu Abscheider die Temperatur abgesenkt die übrigen monomeren, oligomeren oder polymeren Bestandteile in dem mindestens einen ersten Abscheider (5a, 5b, 5c) und das Lösungsmittel im wesentlich im letzten Abscheider (5d) als Flüssigkeit abgeschieden wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das isoparaffinische Lösungsmittel einen Siedepunkt von maximal 150 °C, bevorzugt maximal 135°C aufweist.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das abgetrennte Lösungsmittel ohne weitere Reinigung zur Lösung von Initiator eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck vor dem letzten Abscheider so weit angehoben wird, dass das Lösungsmittel kondensiert, während das Ethylen gasförmig vorliegt.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das isoparaffinischen Lösungsmittel eine Selbstentzündungstemperatur nach DIN 51794 von mindestens 250 °C, insbesondere mindestens 300 °C aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel eine Mischung aus Isoparaffinen mit einem Siedebereich von 100 bis 150 °C, insbesondere von 110 bis 140 °C verwendet wird.

5 8. Vorrichtung zur Hochdruckpolymerisation von Ethylen und ggf. Copolymeren mit

a) einem Hochdruckrohrreaktor (1), der mindestens eine Einspeisestelle für das Monomer und mindestens einer Einspeisestelle (12a, 12b, 12c) für eine Lösung von Polymerisationsinitiatoren, aufweist,

10

b) mindestens einem Mischbehälter (13a, 13b, 13c) zur Lösung der Polymerisationsinitiatoren in einem isoparaffinischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von maximal 160 °C, der mit der mindestens einen Einspeisestelle (12a, 12b, 12c) verbunden ist,

15

c) einer Hochdruckstufe (4a) und mindestens einer Niederdruckstufe (4b) zur Abtrennung von nicht polymerisierten Reaktionsbestandteilen vom Polymerprodukt,

d) einem Hochdruckkreislauf (9) zur Rückführung des in der Hochdruckstufe (4a) abgetrennten Monomers zum Eingang des Rohrreaktors (1),

20

e) einem Niederdruckkreislauf (10) zur Rückführung des in der Niederdruckstufe (4b) abgetrennten Monomers, der mindestens einen ersten Abscheider (5a, 5b, 5c) zur Abscheidung der übrigen Reaktionsbestandteile vom Monomer und Lösungsmittel und einen letzten Abscheider (5d) zur Abscheidung des Lösungsmittels vom Monomer aufweist, wobei zwischen den Abscheidern (5a, 5b, 5c, 5d) Wärmetauscher (8c, 8d, 8e) vorgesehen sind, und

25

f) einer Rückführleitung (14) zur Rückführung des Lösungsmittels aus dem letzten Abscheider (5d) zu dem mindestens einen Mischbehälter (13).

30

9. Vorrichtung nach Anspruch 5, wobei zwischen Rückführleitung (14) und Mischbehälter (13a, 13b, 13c) ein Sammelbehälter vorgesehen ist.

35

40

## Zusammenfassung

### Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Ethylenhomo- oder Copolymeren

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Ethylenhomo- oder Copolymeren in Gegenwart von radikalischen Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Molgewichtsreglern bei Drücken im Bereich von 100 bis 4000 bar und Temperaturen von 120°C bis 350 °C, wobei das Polymer in einer Hochdruckstufe bei einem Druck von 100 bis 500 bar und mindestens einer Niederdruckstufe bei einem Druck von 1 bis 100 bar von nicht polymerisierten
- 10 Ethylen getrennt wird und wobei das in der Hochdruckstufe abgetrennte Ethylen in einem Hochdruckkreislauf und das in der Niederdruckstufe abgetrennte Ethylen in einem Niederdruckkreislauf von verbliebenen monomeren, oligomen und/oder polymeren Bestandteilen getrennt und zum Eingang des Rohrreaktor zurückgeführt wird. Der Initiator wird in einem isoparaffinischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von maximal 160 °C gelöst eingesetzt und
- 15 das Lösungsmittel wird im Niederdruckkreislauf von den übrigen monomeren, oligomen und/oder polymeren Bestandteilen getrennt. Das Lösungsmittel wird dann, ggf mit frischem Lösungsmittel versetzt, erneut zur Lösung von Initiator eingesetzt.

(Fig.)

20

25

30

35

40

**Fig.**

